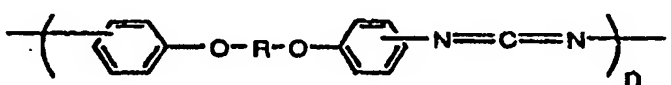


引用例 1 の写し 世界知的所有権機関  
国際事務局

PCT

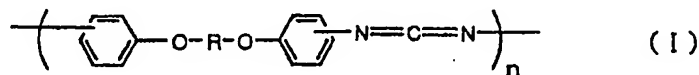
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



|   |  |  |
|---|--|--|
| <p>(51) 国際特許分類6<br/>C08G 18/02, H01B 3/30, C08J 5/18</p>  | <p>A1</p>  | <p>(11) 国際公開番号 WO00/14136</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月16日(16.03.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04761</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月2日(02.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平10/267374 1998年9月3日(03.09.98) JP<br/>特願平11/197423 1999年7月12日(12.07.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION)[JP/JP]<br/>〒567-8680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および<br/>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ)<br/>三隅貞仁(MISUMI, Sadahito)[JP/JP]<br/>坂本亨枝(SAKAMOTO, Michie)[JP/JP]<br/>足田貴巳(HIKITA, Takami)[JP/JP]<br/>薩摩道夫(SATSUMA, Michio)[JP/JP]<br/>望月 周(MOCHIZUKI, Amano)[JP/JP]<br/>〒567-8680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号<br/>日東電工株式会社内 Osaka, (JP)</p>   | <p>(74) 代理人<br/>庄司 隆, 外(SHOJI, Takashi et al.)<br/>〒101-0032 東京都千代田区岩本町3丁目9番地9号<br/>第一類野ビル1階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |  |
| <p>(54)Title: AROMATIC POLYCARBODIIMIDE AND SHEET THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 芳香族ポリカルボジイミド及びそのシート</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>An aromatic polycarbodiimide having structural units represented by formula (I) (wherein R represents a C<sub>3</sub>+ organic group and n is an integer of 2 to 300); a solution of the aromatic polycarbodiimide; a polycarbodiimide sheet; and an insulated electric wire. The polycarbodiimide has high solubility in organic solvents, has satisfactory processability, and is excellent in heat resistance and moisture resistance. The insulated wire has excellent durability under high-tension high humidity conditions and is highly reliable.</p> |  |  |

(57)要約

下記式(I)：



(式中、Rは炭素数3以上の有機基、nは2～300の整数を表す)

で示される構成単位を有する芳香族ポリカルボジイミド、およびかかる芳香族ポリカルボジイミドを用いてなるポリカルボジイミド溶液、ポリカルボジイミドシート、絶縁被覆電線である。かかる芳香族ポリカルボジイミドは、有機溶媒への溶解性が高く、加工性が良好で、かつ優れた耐熱性、耐湿性を有し、絶縁被覆電線は、高圧高湿下において耐久性に優れ信頼性が高い。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|                 |            |                      |               |
|-----------------|------------|----------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦     | DM ドミニカ    | KZ カザフスタン            | RU ロシア        |
| AL アルバニア        | EE エストニア   | LC セントルシア            | SD スーダン       |
| AM アルメニア        | ES スペイン    | LJ リヒテンシュタイン         | SE スウェーデン     |
| AT オーストリア       | FI フィンランド  | LK スリ・ランカ            | SG シンガポール     |
| AU オーストラリア      | FR フランス    | LR リベリア              | SI スロヴェニア     |
| AZ アゼルバイジャン     | GA ガボン     | LS レソト               | SK スロヴァキア     |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GB 英国      | LT リトアニア             | SL シエラ・レオネ    |
| BB バルバドス        | GD グレナダ    | LU ルクセンブルグ           | SN セネガル       |
| BE ベルギー         | GE グルジア    | LV ラトヴィア             | SZ スワジランド     |
| BF ブルキナ・ファソ     | GH ガーナ     | MA モロッコ              | TD チャード       |
| BG ブルガリア        | GN ガンビア    | MC モナコ               | TG トーゴ        |
| BJ ベナン          | GM ギニア     | MD モルドヴァ             | TJ タジキスタン     |
| BR ブラジル         | GW ギニア・ビサウ | MG マダガスカル            | TZ タンザニア      |
| BY ベラルーシ        | GR ギリシャ    | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TM トルクメニスタン   |
| CA カナダ          | HR クロアチア   | ML マリ                | TR トルコ        |
| CF 中央アフリカ       | HU ハンガリー   | MN モンゴル              | TT トリニダード・トバゴ |
| CG コンゴ          | ID インドネシア  | MR モーリタニア            | UA ウクライナ      |
| CH スイス          | IE アイルランド  | MW マラウイ              | UG ウガンダ       |
| CI コートジボアール     | IL イスラエル   | MX メキシコ              | US 米国         |
| CM カメルーン        | IN インド     | NE ニジェール             | UZ ウズベキスタン    |
| CN 中国           | IS アイスランド  | NL オランダ              | VN ヴェトナム      |
| CR コスタ・リカ       | IT イタリア    | NO ノルウェー             | YU ユーゴスラビア共和国 |
| CU キューバ         | JP 日本      | NZ ニュージーランド          | ZA 南アフリカ      |
| CY キプロス         | KE ケニア     | PL ポーランド             | ZW ジンバブエ      |
| CZ チェッコ         | KG キルギスタン  | PT ポルトガル             |               |
| DE ドイツ          | KP 北朝鮮     | RO ルーマニア             |               |
| DK デンマーク        | KR 韓国      |                      |               |

## 明 細 書

## 発明の名称

芳香族ポリカルボジイミド及びそのシート

5

## 技術分野

本発明は芳香族ポリカルボジイミド及びそのシートに関し、特に、高耐熱性、低誘電率、耐湿性、柔軟性を有する芳香族ポリカルボジイミド及びそのシートに関する。

10

## 背景技術

芳香族ポリカルボジイミドとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート(MD I)やトリレンジイソシアネート(TD I)などをモノマーとし、これを重合したものが従来から知られている。このような芳香族ポリカルボジイミドは、その優れた耐熱性により耐炎化フィルムや耐熱性接着剤として使用されている。

15

これら芳香族ポリカルボジイミドフィルムは、400℃以上の高温に曝しても揮発性ガスや分解モノマーを生成しないという点では耐熱性を有するが、耐湿性が低かったり、200℃以上で熱処理すると自己保持性がなく、脆くなり実用に耐えない。さらに、有機溶媒に対する溶解性が乏しく加工性も低い。

また、近年、電子回路の小型化、軽量化に伴い、電線、ケーブルの細径化、軽量化が進められている。このため肉厚の薄い熱硬化性樹脂による電線の被覆が非常に有効な手段として用いられているが、被覆の薄肉化により電線を細くするには限度があり、次第に細い電線が用いられるようになっている。

電線被覆材料として用いられてきた熱硬化性樹脂には、エポキシ系、シリコン系、ポリウレタン系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリエステルイミド系などがある。しかしながら、これらの樹脂を用いて細い電線を被覆すると、樹脂の粘度が高いため電線が被覆途中で切断されるという問題が生じる。

25

この問題を回避するために樹脂を低粘度化することが考えられ、樹脂の濃度を低下させたり、または樹脂を低分子量化するという方法が挙げられる。しかし樹脂の濃度を低下させた場合、電線に十分な厚みの被覆を行うことが困難である。一方、樹脂を低分子量化すると、出来上がった被覆電線の被覆膜の強度が低下する  
5 という問題がある。

また、従来公知のポリカルボジイミド樹脂は、常温雰囲気下における耐熱性や耐湿性は非常に優れているが、プレッシャークーカークー試験の如き高圧高湿の環境下においては極めて不安定であり、皮膜の機械的強度が低下するために電線の被覆信頼性が大幅に低下する。

10 また、特開平 8-259693 号、特開平 8-259886 号にはカルボジイミド-ポリウレタン共重合体が耐熱性に優れていることが記載されているが、これも細い電線を被覆するには不向きであり、耐湿性や被覆信頼性の面でも充分とは言えない。

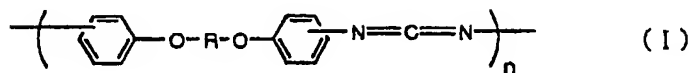
15

## 発明の開示

本発明者らは、このような従来のポリカルボジイミドの欠点を解消すべく種々の原料モノマー、芳香族カルボジイミドポリマーについて鋭意研究を行った。その結果、下記の新規な骨格を有するポリカルボジイミドにより前記課題が解決し得るとの知見を得て本発明を完成するに至った。

20

即ち、本発明の芳香族ポリカルボジイミドは下記式 (I) :





収スペクトルを示す。

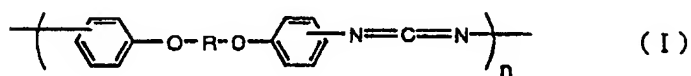
Fig. 7は、実施例I-7において得られた芳香族ポリカルボジイミドの赤外収スペクトルを示す。

#### 5 発明を実施するための最良の形態

本発明の芳香族ポリカルボジイミドは新規高分子化合物であり、有機溶媒に対して優れた溶解性を有すると共に非常に高い耐熱性を有し、低弾性率で、接着性、低温加工性及び耐湿性にも優れる。また、容易に有機溶媒に溶解してポリカルボジイミド溶液を与え、ポリカルボジイミドシートを形成することができ、特に電線被覆材料として優れている。

すなわち、本発明の芳香族ポリカルボジイミドは、下記式(I)で示される構成単位を有する。

15

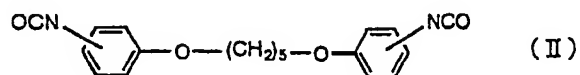


ただし、式中、Rは炭素数3以上の有機基、nは2~300の整数を表す。

本発明の芳香族ポリカルボジイミドは、式(I)において、重合度nが2~300の整数であり、好ましくは2~100の整数であり、さらに好ましくは4~50の整数である。ポリカルボジイミドのnが100より大きいと、常温での放置においても数分から数時間で容易にゲル化し、電線被覆に用いる場合等には取り扱い上好ましくない。ただし、ゲル化した形態を好んで使用する場合にはnが

100より大きいものが求められるので、用途に応じて重合度  $n$  は適宜選択される。

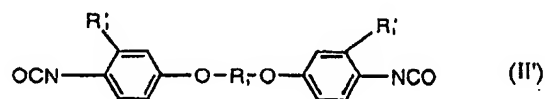
なお、本発明のポリカルボジイミドに関連し、下記式(II)：



5

で示されるジイソシアネートは公知である(Journal of Polym. Sci, Part A, 28, 7, 1681(1990))。しかしながら、このようなジイソシアネートを重合したり、かかるジイソシアネートからポリカルボジイミドを得たとの報告はない。

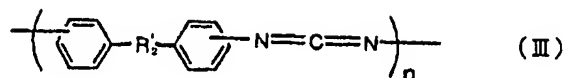
10 また、下記式(II')：



(式中、 $\text{R}_1$  は2～6個の炭素原子を有しかつ2個のエーテル酸素原子間に少なくとも2個の炭素原子を有する二価の飽和脂肪族炭化水素基を表し、 $\text{R}_1'$  は水素又はメチル基を表す。ただし $\text{R}_1'$  は両環において同一である)

15 で示されるジイソシアネートも公知である(特公平6-25101号)が、ポリウレタンのモノマーとして記載されているのみであり、かかるジイソシアネートからポリカルボジイミドを合成したという記載や示唆はない。

また、本発明に関連するポリマーとしては、一般式(III)：



5 (式中、 $\text{R}_2$  は、 $\text{—O—}$  又は  $\text{—CH}_2\text{—}$  を表す)

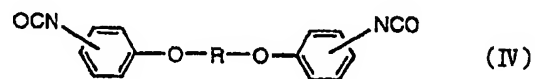
で示されるポリカルボジイミドが公知である(特開平2-292316号、特開平3-62814号、特開平4-279618号、特開平6-298890号)が、かかるポリカルボジイミドは耐熱性に乏しく、 $200^\circ\text{C}$ 以上で熱処理すると脆くなり、自己保持性を失う。これに対して、本発明のポリカルボジイミドは非常に柔軟性に優れている。これは、ベンゼン環の間にエーテル結合を介して少なくとも3つの炭素原子を有する、例えばアルキレン基等の有機基を含むことに起因すると推定される。

10 ンゼン環の間にエーテル結合を介して少なくとも3つの炭素原子を有する、例えばアルキレン基等の有機基を含むことに起因すると推定される。

(ポリカルボジイミド、ポリカルボジイミド溶液)

本発明の芳香族ポリカルボジイミドは、モノマーとして下記式(IV)：

15



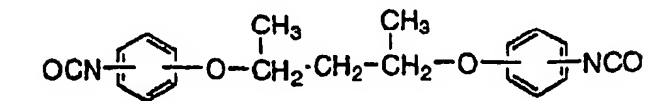
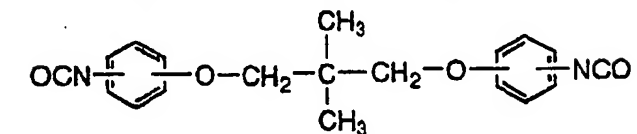
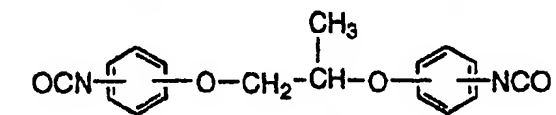
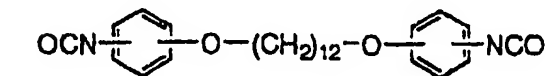
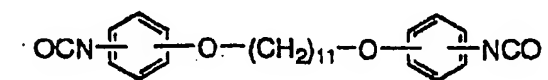
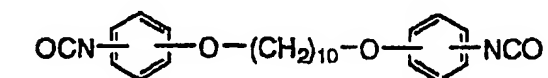
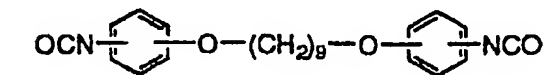
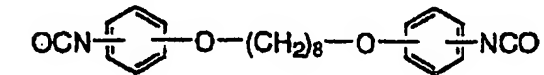
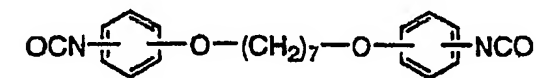
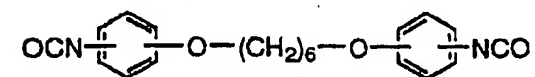
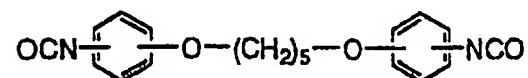
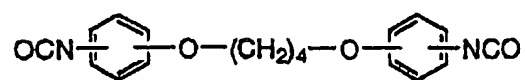
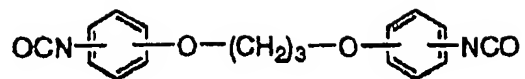
(式中、Rは炭素原子3以上の有機基を表す)



で示されるジイソシアネートを用い、これをリン系触媒の存在下、公知の重合方法に従って重合することにより得られる。

- ただし、式中、Rは炭素数3以上の有機基であり、有機基としてはアルキレン基、アルキリデン基等が好ましく、特に炭素数3～20の直鎖又は分岐を有する
- 5 アルキレン基であることが好ましい。アルキレン基としては、例えばトリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、および枝分かれ構造を有するこれらの構造異性体などが挙げられる。このうち、特に炭素数5～10のアルキレン基が好ましく、即ちペ
- 10 ンタメチレン基、2,2-ジメチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基などが好ましい。Rが炭素数3以上であれば、芳香族ポリカルボジイミドの柔軟性や溶解性を改善することができる。一方、Rが炭素数20を越えるとポリエチレン様となり耐熱性が低下したり吸湿率が高くなる可能性がある。したがって、本発明のポリカルボジイミドの原料と
- 15 なるジイソシアネートモノマーとしてはつぎのものが好ましいものとして挙げられる。

(以下、余白)



(ジイソシアネートからポリカルボジイミドの製造)

本発明の芳香族ポリカルボジイミドを製造するには、式(IV)で示されるジイソシアネートモノマーを単独で用いてもよく、本発明の芳香族ポリカルボジイミドの特性を損なわない範囲で他の有機ジイソシアネート、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、1-メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2,2-ビス[4-(4-イソシアネートフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-イソシアネートフェノキシ)フェニル]プロパンなどと共重合してもよい。

共重合比は式(IV)で表されるジイソシアネートモノマーに対し、1～90mol%、より好ましくは1～70mol%である。共重合比が90mol%を超えると、本発明のポリカルボジイミドの特性が失われる可能性がある。また、本発明の芳香族ポリカルボジイミドに対して1/100～100/1の割合で他のポリカルボジイミドを混合して用いてもよい。

重合温度は40～150℃が好ましく、50～140℃がより好ましい。反応温度が40℃より低いと反応時間が長くなりすぎ実用的でない。また150℃を越える反応温度は溶媒の選択が困難である。

ポリカルボジイミド合成におけるジイソシアネートモノマー濃度は5～70重量%、好ましくは10～60重量%である。モノマー濃度が5重量%より低いとカルボジイミド化が進行しない場合がある。また70重量%を越えると反応の制御が困難になる可能性がある。

ポリカルボジイミドの合成の際に用いられる有機溶媒及びポリカルボジイミド溶液に用いられる有機溶媒は、従来公知のものであってよい。具体的にはテトラクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、

シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル系溶媒、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

- 5     カルボジイミド化に用いられる触媒としては公知のリン系触媒がいずれも好適に用いられ、例えば1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、あるいはこれらの3-ホスホレン異性体などのホスホレンオキシドが挙げられる。
- 10    ジイソシアネートからのポリカルボジイミドへの重合反応の末期、中期、初期のいずれか、もしくは全般にわたり、モノイソシアネートを加えて末端封鎖処理をしてもよい。このようなモノイソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、p-ニトロフェニルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、p-メトキシフェニルイソシアネート、p-ホルミルフェニルイソシアネート、p-イソプロピルフェニルイソシアネート及びこれら
- 15    のオルト位またはメタ位に置換基を有する位置異性体、1-ナフチルイソシアネート、2-ナフチルイソシアネート、ジメチルフェニルイソシアネート、ジイソプロピルフェニルイソシアネートなどを用いることができる。このようにして得られたポリカルボジイミドから調製されたポリカルボジミド溶液は、溶液の保
- 20    存安定性に優れている。

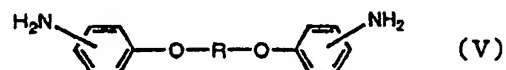
また、反応終了後にメタノール、エタノール、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、イソプロピルアルコールなどの貧溶媒に反応液を投入し、ポリカルボジイミドを沈澱として析出させ、未反応のモノマーや触媒を取り除いてもよい。

- 25    ポリカルボジイミド溶液を調製するには、沈澱として析出した本発明の芳香族ポリカルボジイミドを所定の操作により洗浄、乾燥を行い、再度有機溶媒に溶解する。このような操作を行うことにより、ポリカルボジイミド溶液の保存安定性を向上させることができる。

また、ポリマー溶液中に含まれる副生成物や未反応物を、適当な吸着剤などに吸着させ、精製してもよい。吸着剤としては例えばアルミナゲル、シリカゲル、活性炭、ゼオライト、活性酸化マグネシウム、活性ボーキサイト、フラスアース (fuller's earth)、活性白土、分子ふるいカーボンなどを単独もしくは併用して用いることができる。

#### ジアミンからのジイソシアネートの製造

なお、本発明の芳香族ポリカルボジイミドの他の製法としては、下記式(V)：



10

(式中、Rは炭素数3以上の有機基を表す)

で示される芳香族ジアミンを、公知のジイソシアネート化方法でジイソシアネートとし、これをモノマーとして重合してもよい。

- 15    このようなジアミンのジイソシアネート化方法としては、ホスゲン、ジフェニルカーボネート、又はカルボニルジイミダゾールを作用させる方法が挙げられる。さらに、他の方法として、ジアミン化合物をハロゲン化アルキルホルメートまたはハロゲン化アリールホルメートを用いて一旦ジカーバメートとし、これに触媒としてクロロシランを用いてジイソシアネート化する方法(G. Greber. et. al.,
- 20    Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 17, No.12, 941(1968))やカテコールボランを用いてジイソシアネート化する方法(V. L. K. Valli. et. al., J. Org. Chem., Vol. 60, 257 (1995))があり、収率及び安全性の点から、より好ましい。以下に後者の方法によりジアミンからジカーバメートを経てジイソシアネートを製造する方法について

記載する。

ジアミンからジカーバメートを経てジイソシアネートを製造する方法

ジアミンからのジカーバメートの製造

- 5     まず対応するジアミン化合物にメチルクロロホルメート、エチルクロロホルメート、フェニルクロロホルメート、p-ニトロフェニルクロロホルメートなどを用いてジカーバメートを合成する。これらのクロロホルメート類は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、後述のクロロシランを用いてジイソシアネート化を行う場合には、フェニルクロロホルメートまたはp-ニトロフェニルクロロホルメートがより適している。

- 10    これら反応に用いられる溶媒はジアミンを溶解させるものであればよい。例えばTHF、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系化合物、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素系化合物、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系化合物、酢酸エチルなどのエステル系化合物などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

反応温度は-40～100℃、好ましくは-20～60℃である。反応温度が-40℃より低いと、反応時間が長くなりすぎ実用的でない。また、100℃より高いと、生成したジカーバメートが分解する可能性がある。

- 20    反応により生成する塩化水素をトラップする塩基としては、用いた溶媒に溶解し反応を阻害しないものであればよく、例えばトリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ピリジン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどが挙げられる。

得られたジカーバメートを精製するには再結晶、カラムなど従来公知の方法を用いることができる。また、必要に応じて蒸留を行ってもよい。

25

ジカーバメートのジイソシアネート化

(a)クロロシランを用いたジイソシアネート化

次に、前記ジカーバメートをクロロシランを用いてジイソシアネート化するには、ジカーバメートのモル量の1.5～4.6倍、好ましくは1.7～3.0倍のクロロシランを活性化試薬として用いて熱分解を行う。クロロシラン量が1.5倍より少ないと反応が完全に進行しない可能性がある。また、4.6倍より多いと、イソシアネート化と重合を同一反応器内で連続して行う場合、重合が進行しすぎ、分子量が上がりすぎる可能性がある。また、未反応物の除去が困難になる可能性もある。クロロシラン類としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、テトラクロロシランなどが用いられるが、中でも経済面、扱いやすさの面からトリメチルクロロシランが好適である。

用いられる溶媒はジカーバメートを溶解または懸濁するものであればよく、前記のエーテル系化合物、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素が挙げられる。

反応温度は0℃から使用する溶媒の沸点までである。反応の際に生成する塩化水素のトラップにはトリエチルアミンなどの塩基を同様に用いてよい。塩基の量はジカーバメートのモル量の1.5～4.6倍、好ましくは1.7～3.0倍である。1.5倍より少ないと反応が完全に進行しない可能性がある。また、4.6倍より多いと、未反応物の除去が困難になる可能性がある。

#### (b)ハロゲン化カテコールボランを用いたジイソシアネート化

また、ジカーバメートのジイソシアネート化には、前記クロロシランの代わりにハロゲン化カテコールボランを触媒として用いた方法を採用してもよい。ハロゲン化カテコールボランとしては、クロロカテコールボラン、ブromoカテコールボランなどが挙げられる。かかる反応に用いられる溶媒は前記クロロシランを用いたジイソシアネート化の場合と同様のものが用いられてよい。反応温度は、一般に-50～80℃、好ましくは-20～70℃である。反応の際に生成する塩化水素をトラップするには、前記と同様のトリエチルアミン等の塩基を用いてよい。

得られたジイソシアネートモノマーは、反応後、溶媒を除去し、常法により精

- 製することができる。このようにしてジアミンより製造したジイソシアネートは、前記のごとく公知のカルボジイミド化触媒を用いて重合を行いポリカルボジイミドを得る。なお、これらジアミンのカーバメート化、ジイソシアネート化及びカルボジイミド化にあたっては、それぞれの工程で単離、精製を行い、段階的に進
- 5 めてもよく、特開平10-158394号公報に記載されているように1つの反応容器中でこれらの工程を続けて一連の反応として行ってもよい。

(絶縁被覆電線)

- 絶縁被覆電線に用いる電線被覆用ワニスを調製するには、本発明の芳香族ポリ
- 10 カルボジイミドを有機溶媒を用いて粘度調整する。かかる有機溶媒としては、芳香族ポリカルボジイミドを溶解するものであればよく、例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系化合物、酢酸エチルなどのエステル系化合物、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの炭化水素系化合物、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素系化合物などが挙げられる。
- 15 塗工性、安全性および経済性の観点からトルエンやキシレンなどの炭化水素系溶媒を単独または2種以上混合して用いることが好ましい。

- 電線被覆用ワニス中のポリカルボジイミド濃度は、1～70重量%、好ましくは10～50重量%である。1重量%未満では、電気絶縁性を確保するために必要な膜厚が確保できず好ましくない。また、70重量%を超えると溶液の粘度が
- 20 高くなるので、極細線の被覆には好ましくない。本発明の絶縁被覆電線は、銅線、スズメッキ銅線等の裸線に上記電線被覆用ワニスを塗布した後乾燥させて、有機溶媒を除去することにより得られる。塗工温度は500℃以下の温度であり、徐々に昇温して絶縁被覆電線とすることができるが、予め低温で溶媒を予備乾燥した後、熱処理してもよい。

- 25 熱処理温度は500℃以下で行うことが必要である。500℃を超える温度で熱処理を行うとポリカルボジイミドの熱分解が生じ、皮膜が劣化するので好ましくない。熱処理温度が250℃であれば、2～10分、400℃であれば1～5



分で行うことが好ましい。熱処理の時間は短すぎると皮膜が均一にならないので好ましくなく、熱処理の時間が長すぎると生産性が低下し好ましくない。

- また、本発明においては、電気絶縁皮膜の諸特性、例えば耐熱性、機械特性、電気特性、接着性、滑り性、加工性等を改良するため、他の樹脂や有機化合物、および無機化合物を配合し、あるいは反応させて併用してもよい。例えばポリアミド化合物、シリコン化合物、フッ素化合物、ポリイソシアネート化合物、イソシアヌレート化合物、ポリオレフィン、ポリイミド化合物、ポリウレタン化合物、ナジイミド化合物、カルボジイミド化合物等の有機化合物や酸化珪素、酸化チタン、炭酸カルシウム、二硫化モリブデンなどの無機化合物をこの発明の目的を阻害しない範囲で併用することができる。

#### (フィルム及び接着シートの製造)

- 本発明のポリカルボジイミドフィルム(又はシート)は、ポリカルボジイミドワニスを公知の方法(キャストイング、スピンコーティング、ロールコーティングなど)を用いて適当な厚さに製膜することにより得られる。このフィルムは、通常、溶媒の除去に必要な温度で乾燥すればよく、硬化反応をあまり進行させずに乾燥させるように、例えば20～350℃、好ましくは50～250℃で塗工する。乾燥温度が20℃より低いと、フィルム中に溶剤が残存し、フィルムの信頼性が乏しくなり好ましくない。また乾燥温度が350℃より高いと、フィルムの熱硬化が進みフィルムが脆くなる。

本発明のポリカルボジイミド樹脂組成物には、その加工性、耐熱性を損なわない範囲で微細な無機充填剤を配合してよい。また表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

- 本発明の芳香族ポリカルボジイミドをフィルム状に成形した成形物は、耐熱性接着シートとして用いることができる。シート厚としては、一般には1～200μmであるが、これに限定されるものではなく目的に応じて適宜選択することができる。またシートの形状や大きさについても、リードフレームや半導体チップ

など、被着体に応じて適宜に決定することができる。

接着シートを製造する場合、導電性の付与や熱伝導性の向上、弾性率の調節、特に高弾性率化などをはかるため、例えばアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、クロム、鉛、錫、亜鉛、パラジウム、半田などの金属、あるいは合金、アルミナ、  
5 シリカ、マグネシア、窒化ケイ素などのセラミック、その他カーボンなどからなる種々の無機粉末を必要に応じ1種または2種以上配合してもよい。

さらに、これらのフィルムを支持体上に形成して接着シートとしてもよい。このような構成の接着シートを製造するには、支持体上にポリカルボジイミドのワニス  
10 を塗工してもよく、あらかじめフィルムを形成し、これをプレスなどによりラミネートして製造してもよい。

ここで用いられる支持体としては金属箔、絶縁性フィルムなどが挙げられる。金属箔としてはアルミニウム、銅、銀、金、ニッケル、インジウム、クロム、鉛、錫、亜鉛、パラジウム等がいずれも用いられてよく、これらを単独で、あるいは合金として用いてもよい。また、絶縁性フィルムとしては、ポリイミド、ポリエ  
15 ステル、ポリエチレンテレフタレートなど、耐熱性や耐薬品性を有するフィルムであればいずれも用いることができる。

また金属箔と絶縁性フィルムは、それぞれ単独で用いてもよく、また両者を2層以上積層した、例えば金属箔／絶縁性フィルムなどの2層基材を用いてもよい。このような2層基材としては、例えば銅／ポリイミド2層基材などが挙げられる。

20 本発明のポリカルボジイミドシートからなる接着シートは、加熱処理により熱硬化して強固な接着力を発現すると共に、低吸湿性の硬化物となる。加熱処理を行うには、例えばヒーター、超音波、紫外線などの適宜の方法が用いられてよい。従って本発明の接着シートは、種々の材料の接着処理に好ましく用いられ、特に高信頼性の固着処理が要求され、そのため低吸湿性であることを要する半導体チップやリードフレームなどで代表される電気・電子部品の固着処理に好ましく用  
25 いられる。本発明の接着シートは低吸湿性であること、可撓性に富み取り扱いやすいこと、半導体素子に対して接着性がよいこと、保存安定性がよいこと、低誘

電率であること等の点で優れている。

(用途)

- 本発明の芳香族ポリカルボジイミドは、その耐熱性を利用して電子部品用の接
- 5 着剤として用いることもできる。

[実施例]

- つぎに本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。反応はすべて窒素気流下で行った。原料のジアミンは和歌山精化工業(株)より入手した。な
- 10 お、得られたポリカルボジイミドの特性は次のようにして測定した。

I R

- 赤外分光光度計(商品名「FT/IR-230」、日本電子(株)製)を用いて測定した。
- 15

弾性率(E')

動的粘弾性測定装置(商品名「DMS210」、セイコー電子工業(株)製)を用いて室温における弾性率(E')を測定した。

20 ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

熱機械分析装置(商品名「TMA/SS100」、セイコー電子工業(株)製)を用いて、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を測定した。

熱硬化温度(T<sub>c</sub>)

- 25 示差走査熱量装置(商品名「DSC-200」、セイコー電子工業(株)製)を用いて測定し、三量体化の発熱ピークを熱硬化温度とした。

### 数平均分子量

- ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置（商品名「HLC8120」、東ソー（株）製）を用い、カラム（商品名「GMH<sub>HR-H</sub>+GMH<sub>HR-H</sub>+G2000H<sub>HR</sub>」、東ソー（株）製）を用い、テトラヒドロフランを展開溶媒とし、標準試料
- 5    をポリスチレンとして測定した。

### 接着強度

- ・せん断接着力
- 銅／ポリカルボジイミド樹脂の2層構成の接着シートを作成し、これを4cm
- 10    ×4cmの大きさに切断した。これに、ポリイミドパッシベーション付きウェハーを3mm×3mmの大きさにダイシングしたチップをフリップチップボンダー（商品名「DB100」、渋谷工業 製）を用いて300℃×0.33kgf/mm<sup>2</sup>×60secで加熱圧着し、せん断接着力を荷重測定装置（AIKOH ENGINEERING製）を用いて室温23℃で測定した。
- 15    ・ピール接着力（剥離接着力）
- 剥離接着強さ（180度ピール強度）は引っ張り試験装置（商品名「島津オートグラフ AGS-100」、島津製作所製）を用いて、室温で、接着シートの銅箔と42アロイ板とをつかんで剥がし、180度剥離試験を行った。

### 20    ワニス粘度

E型粘度計（円錐平板型回転式（コーン・プレート・タイプ））粘度計、（製）TOKIMEC製 VISCONIC ED型）を用い25℃、20rpmにおける粘度を測定した。

### 25    ワニスの保存安定性

ワニスを室温に放置して、ゲル化せず、かつ粘度の上昇（増粘）が生じないで保持された日数で示す。

## 〔実施例 I-1〕

5 攪拌装置、滴下漏斗、還流冷却管、温度計を取り付けた四つ口フラスコに1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン(20.8 g、72.6 mmol)、トリエチルアミン(14.9 g、147.2 mmol)、トルエン129.2 g、テトラヒドロフラン86.1 gを仕込んだ。フラスコを氷浴で冷却し、滴下漏斗にフェニルクロロホルメート(23.0 g、146.9 mmol)を入れ、0.1分かけて滴下した。その後室温で120分間攪拌した。

カーバメートの生成をIRで確認した後、トリメチルクロロシラン(14.3 g、131.7 mmol)、トリエチルアミン(13.4 g、132.4 mmol)、カルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)(0.70 g、3.6 mmol)を仕込み、60℃で1時間、続いて85℃で8時間攪拌してイソシアネート化及び重合を行った。

Fig. 1に示すIRスペクトルによりカルボジイミド化を確認し、生成したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去しワニスを得た。この芳香族ポリカルボジイミドの数平均分子量(Mn)は、2430(n=8)であった。このワニスの保存安定性は、10日以上であった。

## 〔実施例 I-2〕

20 実施例 I-1において、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン(20.8 g、72.6 mmol)の代わりに2, 2-ジメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン(20.8 g、72.6 mmol)を用いた以外は実施例 I-1と同様にして、カーバメートの生成、イソシアネート化及び重合を行った。

Fig. 2に示すIRスペクトルによりカルボジイミド化を確認し、生成したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去しワニスを得た。この芳香族ポリカルボジイミドの数平均分子量(Mn)は、2680(n=9)であった。このワニスの保存安定性は、30日以上であった。

## [実施例 I-3]

実施例 I-1 と同様の四つ口フラスコに 1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン(66.0 g、230.5 mmol)、トリエチルアミン(46.6 g、460.5 mmol)、トリメチルクロロシラン(50.1 g、461.3 mmol)、トルエン664.5 g を仕込み、80℃で3時間攪拌した。

フラスコを水浴で冷却し、攪拌しながらフェニルクロロホルメート(72.2 g、461.1 mmol)を30分間滴下し、室温で一晩攪拌した。

続いてトリエチルアミン(56.0 g、553.4 mmol)、トリメチルクロロシラン(10.0 g、92.1 mmol)、カルボジイミド化触媒(3-メチルー1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド)(2.2 g、11.4 mmol)を仕込み、80℃で4時間攪拌してイソシアネート化及び重合を行った。反応混合物を室温まで冷却して4-イソプロピルフェニルイソシアネート(8.6 g、53.3 mmol)を添加したのち、100℃で3時間反応を行った。

Fig. 3に示すIRスペクトルによりカルボジイミド化を確認した。生成したトリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去し、褐色ワニスを得た。このワニスの保存安定性は、室温で7日以上であった。

得られたワニスをn-ヘキサン中へ攪拌しながら投入した。沈殿したポリマーを集めて乾燥し、淡褐色粉末の芳香族ポリカルボジイミド42.25 g(収率62%)を得た。得られた芳香族ポリカルボジイミドは $M_n = 4810$  ( $n = 16$ )であった。

## [実施例 I-4]

実施例 I-1 と同様の四つ口フラスコに 2,2-ジメチルー1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン(20.0 g、69.8 mmol)、トリエチルアミン(14.1 g、139.3 mmol)、トリメチルクロロシラン(15.2 g、140.0 mmol)、トルエン151.6 g を仕込み、80℃で3時間攪拌した。

フラスコを水浴で冷却し、攪拌しながらフェニルクロロホルレート(21.9 g、139.9 mmol)を0.5時間かけて滴下し、室温で一晩攪拌した。

トリエチルアミン(17.0 g、168.0 mmol)、トリメチルクロロシラン(3.0 g、27.6 mmol)を入れ、80℃で3時間、90℃で2時間攪拌して  
5 イソシアネート化を行った。反応溶液を室温に冷却し、カルボジイミド化触媒(3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド)(0.67 g、3.5 mmol)、1-ナフチルイソシアネート(2.7 g、16.0 mmol)を添加し、90℃で4時間攪拌して重合を行った。

Fig. 4に示すIRスペクトルによりカルボジイミド化を確認した。生成した  
10 トリエチルアミン塩酸塩を濾過により除去し、褐色ワニスを得た。このワニスの保存安定性は、7日以上であった。

得られたワニスをn-ヘプタン中へ攪拌しながら投入した。沈殿したポリマーを集めて乾燥し、淡褐色粉末の芳香族ポリカルボジイミド12 g(収率60%)を得た。得られた芳香族ポリカルボジイミドは $M_n = 3500$ ( $n = 12$ )であった。

15

#### [実施例 I-5]

実施例 I-3において、モノマーとして1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタンの代わりに、等モルの1,6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン(230.5 mmol)を用いたほかは実施例 I-3と同様にして重合を行った。

20 Fig. 5に示すIRスペクトルによりカルボジイミド化を確認した。生成したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ワニスを得た。得られたワニスの保存安定性は7日以上であった。また、得られた芳香族ポリカルボジイミドの数平均分子量は $M_n = 2700$ ( $n = 9$ )であった。

#### 25 [実施例 I-6]

実施例 I-3において、モノマーとして1,5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタンの代わりに、等モルの1,8-ビス(4-アミノフェノキシ)オクタン(2

30. 5 mmol) を用いたほかは実施例 I-3 と同様にして重合を行った。

Fig. 6 に示す IR スペクトルによりカルボジイミド化を確認した。生成したトリエチルアミン塩酸塩を除去し、ワニスを得た。得られたワニスの保存安定性は 7 日以上であった。また、得られた芳香族ポリカルボジイミドの数平均分子量

5 は、 $M_n = 5800$  ( $n = 18$ ) であった。

上記ワニスは、室温で 7 日以上安定であった。

#### [実施例 I-7]

ホスゲン法により、2,2-ジメチル-1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパンのイソシアネート化を行い、2,2-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアネートフェノキシ)プロパンを得た。

15 フラスコに得られた 2,2-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアネートフェノキシ)プロパン (37.6 g、111.1 mmol)、キシレン 52.3 g、カルボジイミド化触媒 (3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド) (1.07 g、5.6 mmol)、1-ナフチルイソシアネート (8.65 g、51.1 mmol) を仕込み、80℃で 2 時間攪拌して重合を行った。

Fig. 7 に示す IR スペクトルによりカルボジイミド化を確認した。得られたワニスの保存安定性は 7 日以上であった。また、得られた芳香族ポリカルボジイミドの数平均分子量は  $M_n = 1860$  ( $n = 6$ ) であった。

20

#### [比較例 1]

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 5.0 g (20.0 mmol) をテトラヒドロフラン 40 g 中でカルボジイミド化触媒 (3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド) 30 mg (0.16 mmol) とともに 60℃で 1

25 5 時間攪拌し、ポリカルボジイミド溶液を得た。この芳香族ポリカルボジイミドの数平均分子量 ( $M_n$ ) は 9,600 ( $n = 37$ ) であった。

得られた芳香族ポリカルボジイミド溶液をガラス板上にキャストし、9



0℃で30分間乾燥して厚さ30μmのフィルムを作製した。得られたフィルムの熱硬化温度は $T_c = 300^\circ\text{C}$ であり、ガラス転移温度は $T_g = 78^\circ\text{C}$ であり、弾性率は $E' = 1.5\text{ GPa}$ であった。

このフィルムをさらに250℃で30分間の熱処理を行ったところ、変色し可  
5 撓性を失った。

#### [実施例Ⅱ]

実施例Ⅰ-1～Ⅰ-7、及び比較例1で得られたワニスをガラス板上にキャスト  
ティングし、90℃にて30分間、さらに250℃で30分間乾燥して得られた  
10 厚さ30μmのフィルムの熱的特性を測定した。

[表1]

|           | $T_g (^\circ\text{C})$ | $E' (\text{GPa})$ |
|-----------|------------------------|-------------------|
| 15 実施例Ⅰ-1 | 144                    | 1.37              |
| 実施例Ⅰ-2    | 183                    | 0.96              |
| 実施例Ⅰ-3    | 150                    | 0.83              |
| 実施例Ⅰ-4    | 172                    | 2.03              |
| 20 実施例Ⅰ-5 | 110                    | 0.38              |
| 実施例Ⅰ-6    | 140                    | 0.66              |
| 実施例Ⅰ-7    | 140                    | 1.55              |
| 比較例1      | 測定不可(脆い)               |                   |

25

#### [実施例Ⅲ]

実施例Ⅰ-3、実施例Ⅰ-4、比較例1で得られたポリカルボジイミドの粉末

をシクロヘキサノンに再溶解して35wt%ベースのワニスを調製し、厚さ105 $\mu$ mの銅箔上に乾燥後の厚さが10 $\mu$ mとなるように塗工して、90℃で30分、続いて250℃で30分間乾燥し、銅/ポリカルボジイミド2層の接着シートを作成した。この接着シートとチップとの接着強度を測定した。その結果を表2に示す。

[表2]

|    | 接着層のポリマー | 接着層のT <sub>g</sub> (℃) | 接着強度(MPa) |
|----|----------|------------------------|-----------|
| 10 | 実施例I-3   | 150                    | 6.8       |
|    | 実施例I-4   | 172                    | 8.5       |
|    | 比較例1     | >200                   | <1.0      |

15

## [実施例IV-1]

実施例I-1で製造したワニスを厚さ105 $\mu$ mの銅箔上に塗工し、90℃×30min、次いで200℃×60minで乾燥して接着層の厚みが10 $\mu$ mの接着シートを得た。この接着シートの接着層の面をNi:Feその他=40.0~43.0:60.0~57.0の合金板である42アロイ板(商品名「NAS42」、日本冶金工業(株)製)に貼り付け、250℃、50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1秒間プレスして貼り合わせた。シートのピール接着力を測定したところ、1500g/cmの接着力を示した。この接着シートの半田耐熱試験を行ったところ、良好な接着性を示した。接着層のガラス転移温度は139℃で、200℃における弾性率は10MPa以下、吸水率は0.1%であった。

25

## [実施例IV-2]

実施例 I-2 で製造したワニスを厚さ  $105\text{ }\mu\text{m}$  の銅箔上に塗工し、 $90^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 、次いで  $200^{\circ}\text{C} \times 60\text{min}$  で乾燥して接着剤層の厚みが  $10\text{ }\mu\text{m}$  の接着シートを得た。この接着シートの接着層の面を 42 アロイ板に貼り付け、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{ kg/cm}^2$  の圧力で 1 秒間プレスして貼り合わせた。シートのピール接着力を実施例 IV-1 と同様にして測定したところ  $1200\text{ g/cm}$  の接着強度を示した。この接着シートの半田耐熱試験を行ったところ、良好な接着性を示した。接着層のガラス転移温度は  $154^{\circ}\text{C}$  で、 $200^{\circ}\text{C}$  における弾性率は  $10\text{ MPa}$  以下、吸水率は  $0.1\%$  であった。

10      [実施例 V-1]

実施例 I-1 にて得られた芳香族ポリカルボジイミド 100 重量部をトルエン 300 重量部に溶解し、電線被覆用ワニスを得た。この電線被覆用ワニスの粘度は、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$  であった。

得られた電線被覆用ワニスを  $36\text{ }\mu\text{m}$  の銅線導体に 20 回塗布し、 $300^{\circ}\text{C}$  で硬化させて絶縁被覆電線を得た。得られた絶縁被覆電線の特性を以下の試験方法に基づいて求めた。その結果を表 3 に示す。

試験方法

(1) 誘電率・誘電正接・体積抵抗率の測定：

20      各実施例および比較例で調製した電線被覆用ワニスをシート状に成形し、シート的一方の面には直径  $2\text{ cm}$  の円形状に金蒸着し、他方の面には全面に金蒸着して電極面とし、そのままの状態（常態）と、下記に示すプレッシャークッカー試験 100 時間後の状態について測定を行った。なお、誘電率及び誘電正接は LCR メーター（商品名「4284A PRECISION LCR METER」、ヒューレットパッカード社製）を用いて測定した。また、体積抵抗率は抵抗率計（商品名「R8340A ULTRA HIGH RESISTANCE METER」、アドバンテスト社製）を用いて測定した。

(2) (絶縁被覆電線の) 外観：

絶縁被覆電線の皮膜状態が良好なもの 記号「○」  
絶縁被覆電線の皮膜状態が不良なもの 記号「×」

(3) PCT (プレッシャークーラー試験) :

5 121℃×2atm×100%RHで行った。

[実施例V-2]

実施例I-2において得られたポリカルボジイミド100重量部をトルエン3  
00重量部に溶解し、電線被覆用ワニスを得た。この電線被覆用ワニスの粘度は、  
10 45mPa・sであった。

得られた電線被覆用ワニスから実施例V-1と同様にして絶縁被覆電線を得た。  
その絶縁被覆電線の特性を表3に示す。

[比較例2]

15 比較例1において得られたポリカルボジイミドを用いた他は実施例V-1と同  
様にして電線被覆用ワニスを得た。この電線被覆用ワニスの粘度は、40mPa・sで  
あった。得られた電線被覆用ワニスから実施例V-1と同様にして被覆電線を得  
た。その導線の特性を表3に示す。

20 [比較例3]

ポリカルボジイミドのモノマーとして、1-メチルベンゼン-2,4-ジアミン  
を用いた他は実施例V-1と同様にして電線被覆用ワニスを得た。この電線被覆  
用ワニスの粘度は、50mpa・sであった。得られた電線被覆用ワニスから実施例V  
-1と同様にして被覆電線を得た。その絶縁被覆電線の特性を表3に示す。

25

なお、比較例2～3のサンプルについては、PCT100時間後に皮膜が著し  
く脆化したため、各種の電気特性（誘電率、誘電正接、体積抵抗率）は測定不可

能であった。

[表 3]

5

|                 |            | 実施例V-1               | 実施例V-2               | 比較例2                 | 比較例3                 |
|-----------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 誘電率<br>(1MHz)   | 常態         | 3.7                  | 3.3                  | 4.6                  | 5.0                  |
|                 | PCT100 時間後 | 4.7                  | 3.7                  | 測定不能                 | 測定不能                 |
| 誘電正接<br>(1MHz)  | 常態         | $4.0 \times 10^{-3}$ | $3.0 \times 10^{-3}$ | $3.0 \times 10^{-3}$ | $3.5 \times 10^{-3}$ |
|                 | PCT100 時間後 | $4.7 \times 10^{-2}$ | $1.0 \times 10^{-2}$ | 測定不能                 | 測定不能                 |
| 体積抵抗率<br>(Ω cm) | 常態         | $1.0 \times 10^{16}$ | $1.0 \times 10^{16}$ | $1.0 \times 10^{16}$ | $1.1 \times 10^{16}$ |
|                 | PCT100 時間後 | $1.0 \times 10^{16}$ | $1.0 \times 10^{16}$ | 測定不能                 | 測定不能                 |
| 外観              | 常態         | ○                    | ○                    | ○                    | ○                    |
|                 | PCT100 時間後 | ○                    | ○                    | ×                    | ×                    |

10

[比較例 4]

- 15 攪拌装置を取り付けた 500 ml の二つ口フラスコに 1, 5-ビス (4-アミノ  
フェノキシ) ペンタン (21.02 g、0.0734 mol)、3, 3', 4, 4'-ビフェ  
ニルテトラカルボン酸二無水物 (21.60 g、0.0734 mol)、N-メチルピ  
ロリドン (170.5 g) を仕込んだ。室温にて 12 時間攪拌することによりポリ  
アミド酸を合成し、電線被覆用ワニスを得た。この電線被覆用ワニスの粘度は、  
20 3000 mPa・s であった。

得られた電線被覆用ワニスから実施例 V-1 と同様にして被覆電線を得ようと  
したが、粘度が高いため被覆途中で電線が切断された。

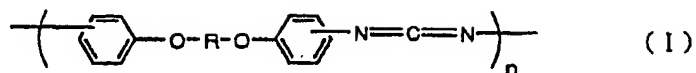
#### 産業上の利用可能性

- 25 本発明のポリカルボジイミドは有機溶媒への溶解性が高く加工性が良好で、か  
つ優れた耐熱性、耐湿性を示し、電子部品製造時のハンダ付け工程における耐熱  
性被覆材料などとして用いることができる。また、本発明の芳香族ポリカルボジ

- イミドはその構造に由来して柔軟性に優れている。本発明の絶縁被覆電線は耐熱性、耐湿性、特にプレッシャークッカー試験の如き高圧高湿の環境下において耐久性を有しているばかりでなく、低誘電率化を達成できるため、高速伝送性に優れ、クロストークノイズなどの電氣的不具合を解消できる。さらに、生産性にも
- 5 優れた高信頼性の被覆電線を提供することができ、工業的に極めて利用価値が高い。

## 請求の範囲

## 1. 下記式(1)：



5

(式中、Rは炭素数3以上の有機基、nは2～300の整数を表す)

で示される構成単位を有することを特徴とする芳香族ポリカルボジイミド。

- 10 2. 前記式(1)中のnが2～100の整数を表す請求の範囲第1項に記載の芳香族ポリカルボジイミド。

3. 前記式(1)中のRが炭素数3～20のアルキレン基である請求の範囲第1項または第2項に記載の芳香族ポリカルボジイミド。

15

4. 請求の範囲第1項、第2項および第3項の芳香族ポリカルボジイミドから選ばれる少なくとも1つの芳香族ポリカルボジイミドを有機溶媒に溶解してなることを特徴とするポリカルボジイミド溶液。

- 20 5. 請求の範囲第1項、第2項および第3項の芳香族ポリカルボジイミドから選ばれる少なくとも1つの芳香族ポリカルボジイミドを主成分とする樹脂組成物により被覆されていることを特徴とする絶縁被覆電線。

6. 請求の範囲第1項、第2項および第3項の芳香族ポリカルボジイミドから選ばれる少なくとも1つの芳香族ポリカルボジイミドを主成分とする樹脂組成物からなることを特徴とするポリカルボジイミドシート。



1/7

Fig.1

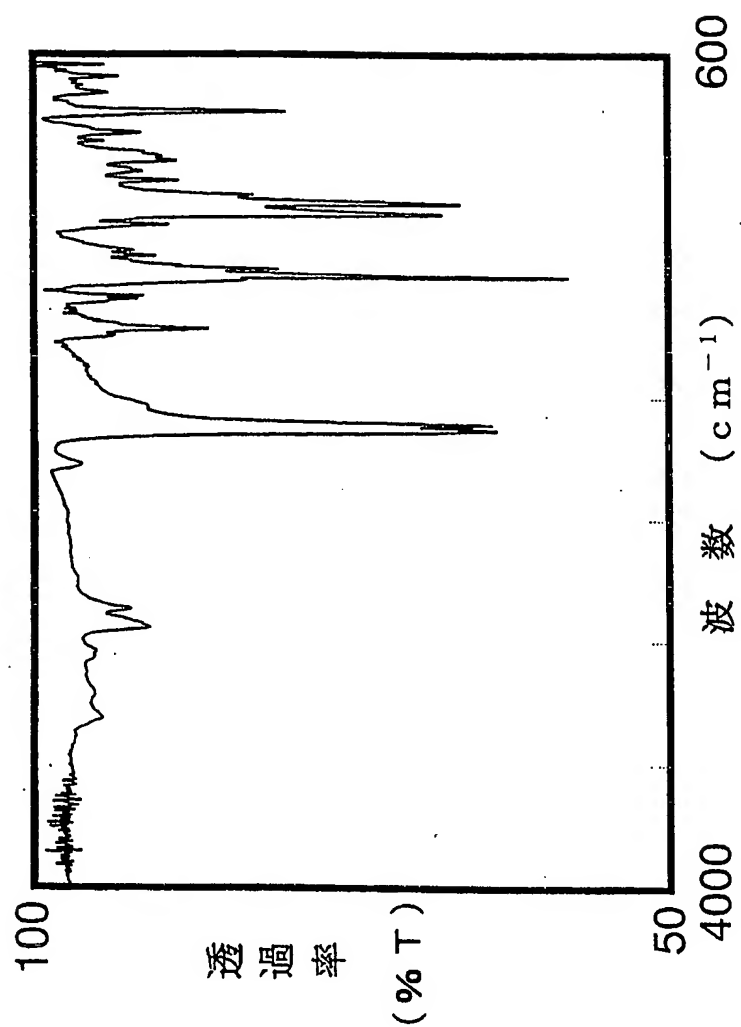


Fig.2

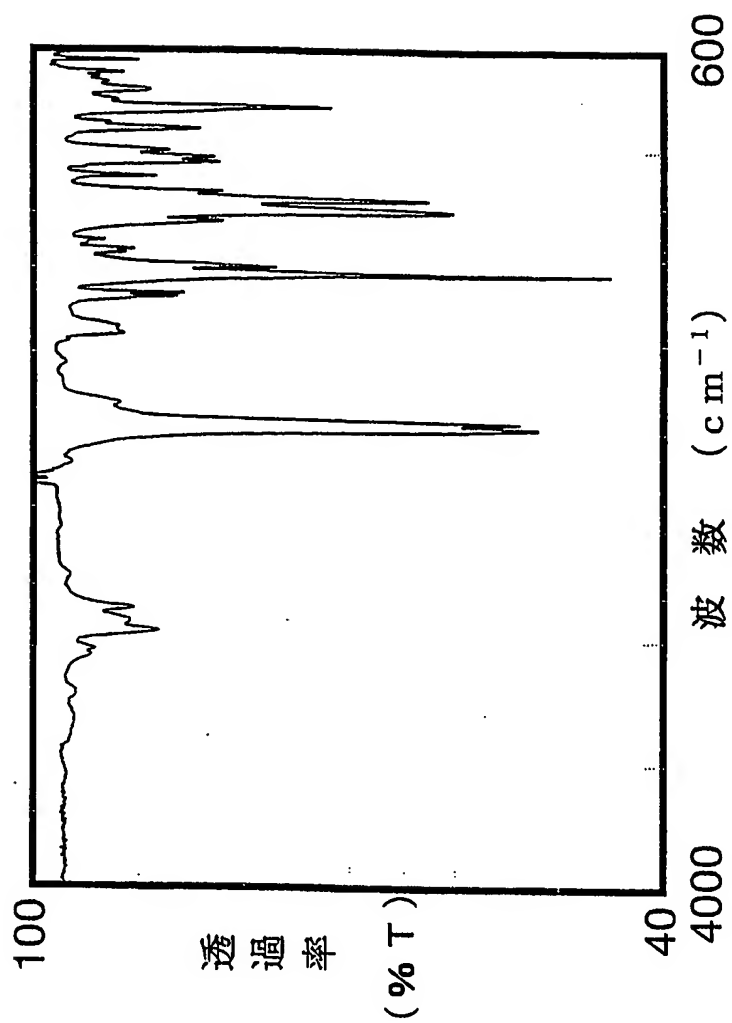


Fig.3

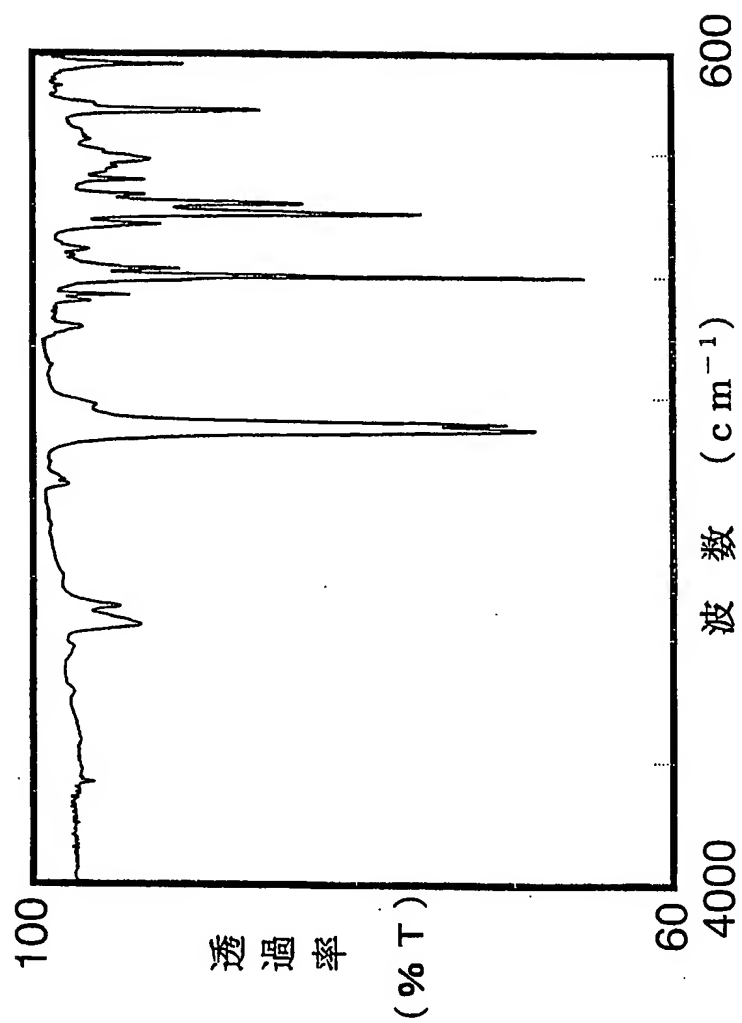


Fig. 4

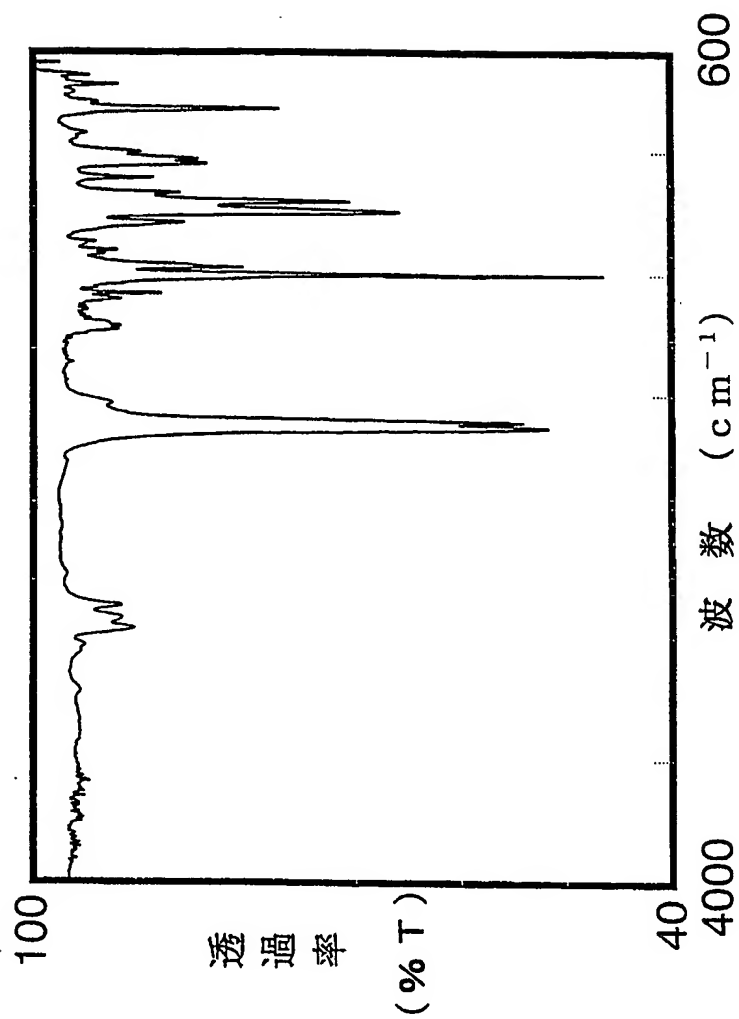


Fig. 5

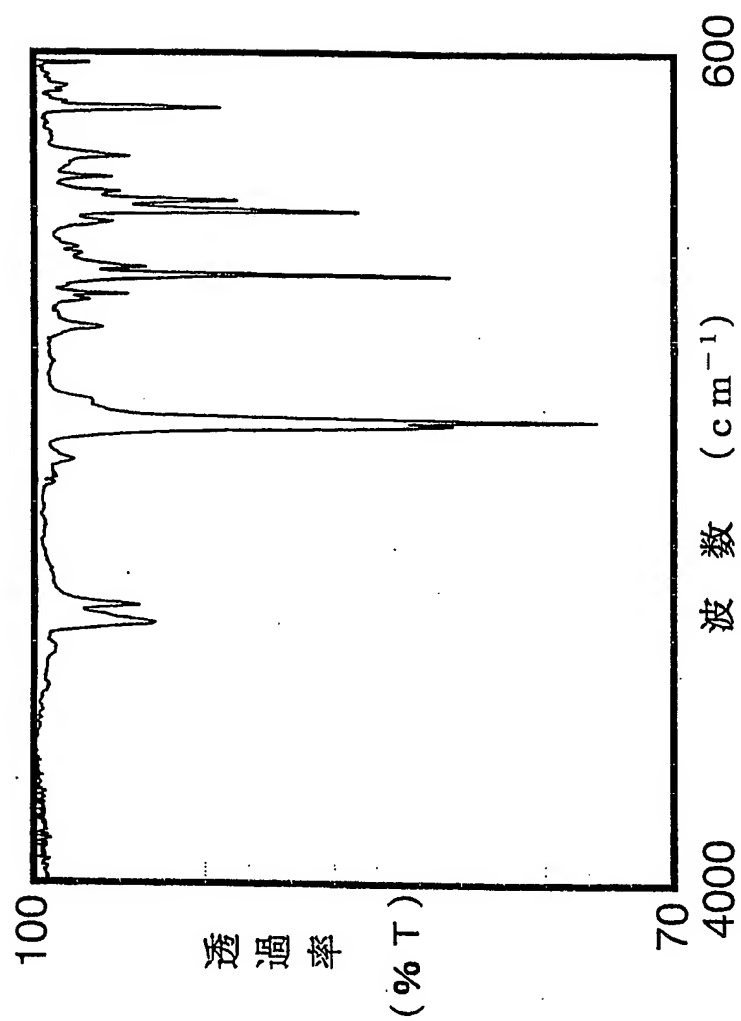


Fig. 6

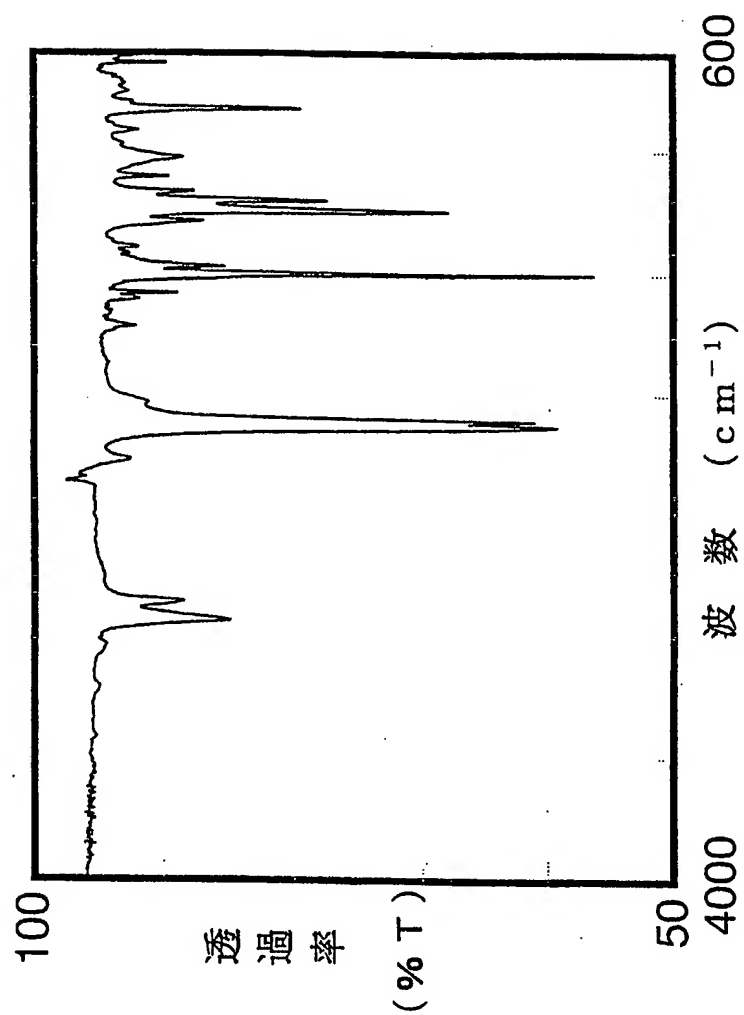
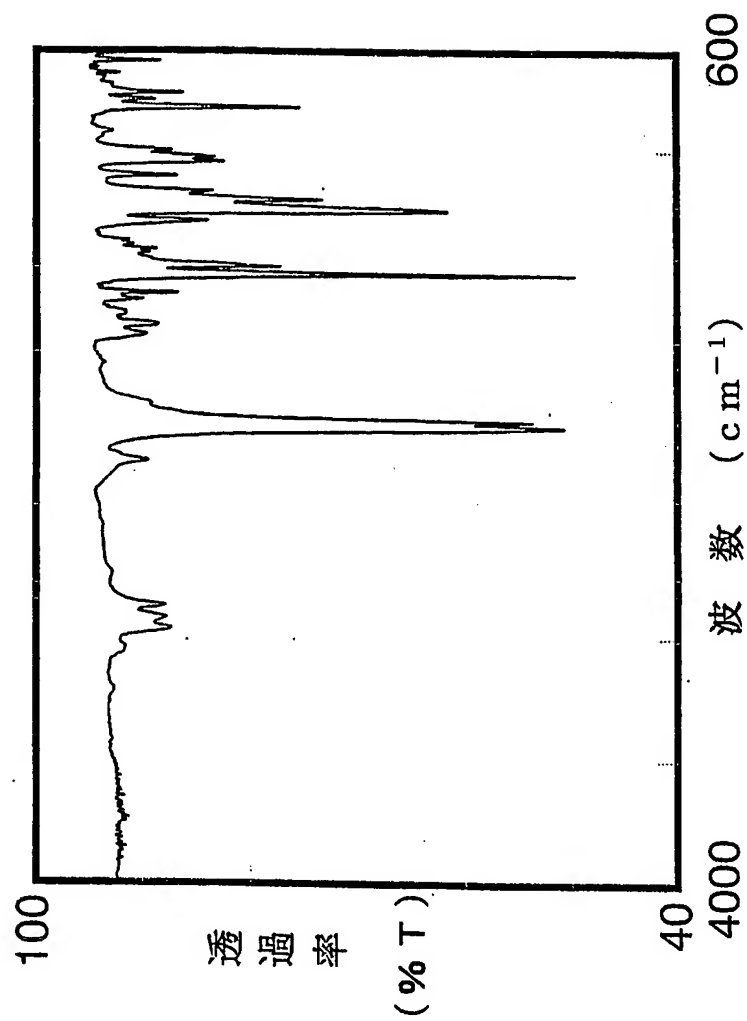


Fig. 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04761

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>6</sup> C08G18/02, H01B3/30, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>6</sup> C08G18/02, H01B3/30, C08J5/18, C08G73/00,  
C08L79/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages               | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X         | JP, 9-235341, A (NITTO DENKO CORPORATION),<br>09 September, 1997 (09.09.97)                      | 1-2, 4-6              |
| A         | & EP, 792897, A1   | 3                     |
| X         | JP, 9-194556, A (NITTO DENKO CORPORATION),<br>29 July, 1997 (29.07.97)                           | 1-2, 4-6              |
| A         | & CN, 1168867, A   | 3                     |
| A         | JP, 10-30013, A (NITTO DENKO CORPORATION),<br>03 February, 1998 (03.02.98)                       | 1-6                   |
|           | & EP, 792897, A1   |                       |
| A         | JP, 8-208788, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.),<br>13 August, 1996 (13.08.96)<br>(Family: none)  | 1-6                   |
| A         | JP, 8-259693, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.),<br>08 October, 1996 (08.10.96)<br>(Family: none) | 1-6                   |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 November, 1999 (19.11.99)Date of mailing of the international search report  
30 November, 1999 (30.11.99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/04761

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/02, H01B3/30, C08J5/18

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>6</sup> C08G18/02, H01B3/30, C08J5/18, C08G73/00,  
C08L79/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号   |
|-----------------|--|--------------------|
| X               | J P, 9-235341, A (日東電工株式会社), 9. 9月. 1<br>997 (09. 09. 97) & EP, 792897, A1 | 1- 2,<br>4- 6<br>3 |
| A               |  |                    |
| X               | J P, 9-194556, A (日東電工株式会社), 29. 7月.<br>1997 (29. 07. 97) & CN, 1168867, A | 1- 2,<br>4- 6<br>3 |
| A               |  |                    |
| A               | J P, 10-30013, A (日東電工株式会社), 3. 2月. 1<br>998 (03. 02. 98) & EP, 792897, A1 | 1- 6               |
| A               | J P, 8-208788, A (三井東圧株式会社), 13. 8月.                                       | 1- 6               |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
19. 11. 99

国際調査報告の発送日  
30.11.99

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
村上 騎見高 印  
4 J 8827  
電話番号 03-3581-1101 内線 3456

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| A                     | 1996 (13. 08. 96) (ファミリーなし)<br>JP, 8-259693, A (三井東圧株式会社), 8. 10月.<br>1996 (08. 10. 96) (ファミリーなし) | 1 - 6            |